UEBER
NITRO- UND CHLOR-DERIVATE
DES
β-METHYL-δ-OXYCHINAZOLINS UND EINIGE VERSUCHE ZUR REDUCTION DER LETZTEREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT

VON

LEOPOLD HEINRICH DEHOFF.

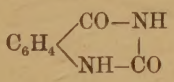
LEIPZIG,
JOHANN AMBROSIUS BARTH.
1890.

Referent: Herr Dr. TÖHL.

Druck von Metzger & Wittig, Leipzig.

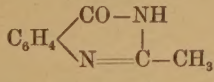
Im Jahre 1887 veröffentlichten A. Weddige[1]) und seine Schüler[2]) Untersuchungen über Derivate des o-Amidobenzamids, die sie nach Einführung eines Säureradicales in die Amidgruppe, durch Abspaltung eines Moleküles Wassers erhalten hatten. Die Anhydrirung gelang durch längeres Erhitzen über den Schmelzpunkt, sowie durch Behandeln mit wässrigen Alkalien oder andauerndes Kochen mit Wasser.

Während Substitutionsprodukte einer vom Anthranilamid abgeleiteten Diketoverbindung des Benzoylenharnstoffes[3])

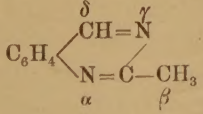


bekannt sind, waren solche von den obigen Monoketo- oder Anhydroverbindungen noch nicht dargestellt.

Ich hatte mir daher die Aufgabe gesetzt, solche Körper darzustellen, und untersuchte die Einwirkung von Salpetersäure, sowie von Phosphorpentachlorid auf das Anhydroacetyl-o-amidobenzamid



Besonderes Interesse erweckten die Chlorverbindungen, weil zu hoffen war, von ihnen ausgehend, durch Reduction zu dem β-Methylchinazolin



[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 141.

[2]) M. Körner, Das. S. 155.

[3]) Wilh. Abt, Das. **39**, 140; P. Griess, Ber. **2**, 416.

wie Weddige diesen Körper genannt hat (Methyl-Phenmiazin nach O. Widman's Bezeichnung), zu gelangen.

In Folgendem werde ich, nach einigen Bemerkungen zur Darstellung des Ausgangsmaterials, zuerst über die Nitro- und dann über die Chlorderivate berichten und zum Schluss die Ergebnisse der Reduction mittheilen.

Bemerkungen zur Darstellung des Anhydroacetyl-o-amidobenzamids.

A. Weddige stellte zu seinen Versuchen das o-Amidobenzamid aus Isatosäure mit Hülfe von wässrigem Ammoniak dar, und gelangte dann durch Einführen des Radicales der Essigsäure und Abspalten von Wasser zu der Anhydroverbindung. Bei der leicht zu beschaffenden o-Nitrobenzoësäure lag es nahe, nach der Reduction der Nitrogruppe mit Zinn- und Salzsäure zu versuchen, ob nicht das Anhydrid zu gewinnen wäre mit Hülfe einer von A. Pictet[4]) zuerst entdeckten Reaction, nämlich aus dem Ammoniumsalze der o-Amidobenzoësäure nach Einführung des Acetyls zwei Moleküle Wasser abzuspalten. Das folgende Schema soll diese Reaction veranschaulichen.

1. $$2\ \text{Mol. } o\text{—}C_6H_4\begin{cases}COOHNH_3\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>\!O = 2\ \text{Mol. } oC_6H_4\begin{cases}COONH_4\\NHCOCH_3\end{cases} + H_2O.$$

2. $$o.C_6H_4\begin{cases}COONH_4\\NHCOCH_3\end{cases} - 2H_2O = C_6H_4\begin{cases}CO.NH\\|\\N{=}CCH_3\end{cases} + 2H_2O.$$

Leider verlief die Reaction nicht glatt, indem schon bei Einführung der Acetylgruppe, besonders aber beim Abspalten von Wasser durch Erhitzen beträchtliche Mengen schmieriger Nebenprodukte entstanden, welche die Ausbeute bedeutend herabdrückten. Ferner war auch die Ausbeute an Anthranilsäure, die, wie oben erwähnt, durch Reduction der o-Nitroben-

[1]) Privatmittheilung an A. Weddige.

zoësäure mit Zinn und Salzsäure gewonnen wurde, Schwankungen unterworfen, so dass diese Darstellungsmethode als unrentabel verlassen und wieder zur früheren zurückgegriffen wurde. Das dazu nöthige Isatin wurde theilweise durch Oxydation des Indigblaues mit Salpetersäure dargestellt.

1. Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf das Anhydroacetyl-o-amidobenzamid.

Trägt man das Anhydrid in kalte, rothe rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 ein, so löst es sich klar, ohne merkliche Gasentwicklung. Man erhitzt nun zum Sieden, und erhält darin bis die Entwicklung der rothen Dämpfe beendigt ist. Die jetzt fast farblose Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade concentrirt und nach völligem Abkühlen in kaltes Wasser gegossen. Bei genügender Concentration erfolgt fast momentan die Abscheidung des Reactionsproduktes in feinen, gelblichen, verfilzten Nadeln. Den nicht unbeträchtlichen Rest des Körpers erhält man durch vorsichtiges Einengen der wässrigen salpetersauren Lösung auf dem Wasserbade. Aus der eingedampften Lösung scheidet sich das Produkt wieder in kleinen Nadeln ab. Man kann auch die saure Lösung mit Aether extrahiren, eine Methode, die aber weniger empfehlenswerth ist. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleiben kleine, gelbe, zu Warzen vereinigte Nädelchen. Der Körper wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt, blieb aber, selbst nach dem Kochen mit Blutkohle, gelb gefärbt.

Trägt man das Anhydrid statt in kalte, in heisse Salpetersäure ein, so erhält man bei sonst gleicher Behandlung dasselbe Produkt.

Die so vorbereitete Substanz wurde bei 105° getrocknet und zur Analyse verwandt. Sowohl die Nitro- wie die später zu besprechenden Chlorprodukte zeichneten sich durch eine ungemein schwere Verbrennbarkeit aus, so dass nur sorgfältigste Mischung der Substanz mit gepulvertem Kupferoxyd und Verbrennen im Bajonettrohr zu annehmbaren Analysenresultaten führte.

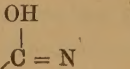
Die Analyse ergab folgende Werthe:

1. 0,3144 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,6122 Grm. CO_2 = 0,1669 Grm. C = 53,08 % C; und 0,1094 Grm. H_2O = 0,0121 Grm. H = 3,86 % H.

2. 0,1931 Grm. Substanz gaben bei 741 Mm. B. und 13° 35 Ccm. Stickstoff = 0,04031 Grm. N = 20,87 % N.

3. 0,1644 Grm. Substanz lieferten bei 748 Mm. Druck und 12° 29,4 Ccm. N = 0,03435 Grm. N = 20,89 % Stickstoff.

Diese Zahlen ergeben die empirische Formel $C_9H_7N_3O_3$.



	Ber. f. $C_6H_3(NO_2)$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_9	108	52,68 %	53,08	—	—
H_7	7	3,42 „	3,86	—	—
N_3	42	20,48 „	—	20,87	20,89
O_3	48	23,41 „	—	—	—
	205	99,99 %			

Eigenschaften des Mononitroanhydroacetyl-o-amidobenzamids.

Das Nitroanhydrid ist löslich in wässrigem Alkohol und fällt aus dieser Lösung als gelbes, mikrokrystallinisches Pulver. Auch von viel siedendem Wasser wird dasselbe aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten als weisses, krystallinisches Pulver ab, das einen Stich ins Gelbe besitzt. Fast unlöslich ist es in wasserfreiem Aether. Von Benzol wird es gar nicht aufgenommen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktapparat tritt gegen 230° eine schwache Bräunung ein, anderweitige Veränderung ist bis 280° nicht bemerkt worden. Auf dem Platinblech schmilzt es und verpufft dann schwach unter Feuererscheinung. — Die Ausbeute an Mononitroanhydroacetyl-o-amidobenzamid ist fast quantitativ.

Salze des Nitroanhydrides.

Das gepulverte Nitroanhydrid löst sich leicht in kalter, wässriger Natronlauge, sowie in Ammoniak, jedesmal mit gelber Farbe.

Nach dem Abdampfen des überschüssigen Ammons hinterbleibt das Ammoniumsalz der Nitroverbindung als eine blättrige, gelbbraune Masse, die selbst in viel siedend heissem Wasser sehr schwer löslich ist. Wird die heisse klare Lösung mit

Silbernitrat versetzt, so erfolgt die Abscheidung eines weissen Niederschlages, der sich bald und leicht in mikroskopischen Nadeln zu Boden setzt. Derselbe wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, bei 105° getrocknet und analysirt.

0,1694 Grm. Substanz lieferten beim Glühen in zuerst bedektem, dann offenem Tiegel 0,058 Grm. metallisches Silber = 34,29 % Ag.

Das Silbersalz $C_9H_6N_3O_3Ag$ erfordert 34,61 % Ag.

Mit Lösungen anderer Schwermetalle, wie Zinnchlorür, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und Kupfersulfat, konnten in der Lösung des Ammonsalzes keine Niederschläge erhalten werden.

Bei längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure wird das Nitroanhydrid vollkommen aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich aus der salzsauren Lösung kleine, prachtvoll silberglänzende Blättchen ab. Dieselben sind chlorfrei und haben keinen Schmelzpunkt. Auch zeigen sie sonst alle charakteristischen Eigenschaften des Nitroanhydrides. Es ist also kein Zweifel, dass dasselbe sich aus salzsaurer Lösung unverändert abscheidet. Der acidificirende Einfluss der eingetretenen Nitrogruppe bewirkt also, dass das Nitroanhydrid, im Gegensatz zum Anhydroacetyl-o-amidobenzamid, nur mit Basen Salze bildet.

Aether des Nitroanhydrides.

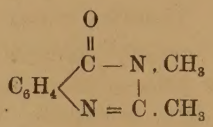
Die ursprüngliche Substanz wurde mit der äquivalenten Menge Aetzkali und etwas mehr als der berechneten Quantität Jodmethyl mit absolutem Alkohol 2 Stunden auf 120° erhitzt. Die vom ausgeschiedenen Jodkalium abfiltrirte Lösung wurde eingedunstet, durch Digeriren mit kaltem Wasser vollkommen vom Kaliumjodid befreit und durch vorsichtige Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt. Man erhält so einen in kleinen, spitzen, fast weissen Nadeln krystallisirenden Körper, der genau bei 165° schmilzt. Derselbe löst sich auch in verdünntem Alkohol. Durch längeres Kochen mit Wasser wird er zersetzt.

Stickstoffbestimmung:

0,1534 Grm. Substanz ergaben bei 771 Mm. B. und 8° 24,0 Ccm. N = 0,0294 Grm. N = 19,17 % N.

Der Methyläther $C_{10}H_9N_3O_3$ erfordert 19,18 % N.

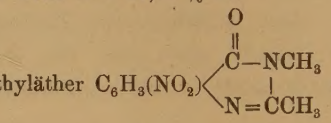
Trägt man den von Weddige beschriebenen Methyläther des Anhydroacetyl-o-amidobenzamids



in kalte, rothe rauchende Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) ein, und behandelt die Lösung genau wie bei Darstellung des Nitroanhydrids angegeben, so scheidet sich durch Eingiessen in kaltes Wasser das Produkt in feinen, gelblich-weissen Nadeln ab. Zur Reinigung krystallisirt man das Derivat aus Wasser oder wässrigem Alkohol um. Es wird so in kleinen, weissen Nädelchen erhalten, deren Schmelzpunkt mit dem aus dem Kaliumsalze des Nitroanhydroacetyl-o-amidobenzamids und Jodmethyl gewonnenen Methyläther übereinstimmt.

Stickstoffbestimmung.

0,114 Grm. Substanz ergaben bei 772 Mm. B. und 11° 18,4 Ccm. Stickstoff = 0,02229 Grm. N = 19,55 % N.

Der Nitromethyläther  erfordert 19,18 % N.

Der Aether ist ein β-γ-Dimethyl-δ-ketochinazolin. Die beiden auf verschiedenem Wege gewonnenen Methyläther sind identisch.

Ein Versuch, das Nitroanhydrid mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung zu reduciren, schlug fehl, und konnte die Amidirung bis heute wegen Mangels an Material noch nicht wiederholt werden.

Um die Stellung der Nitrogruppe im Benzolkern zu eruiren, wurde probirt, aus m-Nitroisatosäure sowohl, als auch aus p-Nitrosalicylsäure ein Nitroanhydrid zu gewinnen. Beide Versuche verliefen negativ. Es gelang bis jetzt noch nicht, ein p-Nitroanthranilamid aus obiger Säure zu gewinnen. Zur Darstellung solcher Körper werden augenblicklich im hiesigen Laboratorium Untersuchungen angestellt und wird in nächster Zeit hierüber berichtet werden.

2. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Anhydroacetyl-o-amidobenzamid.

Alle Versuche, ein einfach gechlortes Substitutionsprodukt des β-Methyl-δ-oxychinazolins, welches wahrscheinlich leicht zu dem β-Methylchinazolin zu reduciren gewesen wäre, darzustellen, haben keinen Erfolg gehabt. Es bilden sich beim Zusammenbringen von einem Molekül Phosphorpentachlorid und einem Molekül Anhydrid bei Wasserbadtemperatur, neben dem Hydrochlorate des Anhydrides, nur Spuren eines weiter unten beschriebenen Körpers, der als ein Tetrachlorderivat erkannt wurde. Die Identität beider Körper wurde sowohl durch den Schmelzpunkt, als auch analytisch festgestellt.

Zwei Moleküle Phosphorpentachlorid, bei höherer Temperatur und höherem Druck angewandt, liefern ein wohl charakterisirtes Reactionsprodukt.

Ein rationelles Verfahren zur Darstellung dieses Derivates ist das folgende.

Darstellung des Tetrachlorderivates.

8 Grm. Anhydrid werden in einer Reibschale mit 25 Grm. (2 Mol.) Phosphorpentachlorid innig verrührt, das Gemisch in Röhren gefüllt und als Lösungsmittel 10 Grm. Phosphortrichlorid hinzugefügt. Die an den Wänden gut gereinigten Einschmelzröhren werden vor der Gebläselampe mit äusserster Vorsicht zugeschmolzen und in der Paraffinkanone 12 Stunden lang auf 170° erhitzt. Der Rohrinhalt hatte sich braunroth gefärbt. Beim Oeffnen entweicht unter bedeutendem Druck Salzsäuregas. Bringt man nun das Reactionsprodukt in einen gut ausgetrockneten Kolben, und befreit durch Destillation im Oelbad von überschüssigem Phosphortri- und pentachlorid, sowie von gebildetem Phosphoroxychlorid, so hinterbleibt nach dem Erkalten im Kolben ein grauer, krystallinischer Rückstand. Derselbe wird einige Zeit in der Wärme mit verdünnter wässriger Natronlauge behandelt, um ihm alles nicht in Reaction getretene Anhydrid zu entziehen. Durch Filtration erhält man den rohen neuen Körper als ein körniges, grau bis braun gefärbtes Pulver, welches sich sandig anfühlt und dem ein unangenehmer, an Mäuseexcremente erinnernder Geruch anhaftet.

Das zwischen Fliesspapier abgepresste Produkt wird in wässrigem Weingeist gelöst, und einige Stunden mit Thierkohle bis zur Entfärbung gekocht. Aus der von der Thierkohle abfiltrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten prachtvoll ausgebildete, glänzend-weisse, feine Nädelchen vom Schmelp. 124°—125° ab. Der Körper ist chlorhaltig. Die Ausbeute aus einem Rohr obiger Füllung beträgt 6—7 Grm. Rohprodukt = 53% der theoretischen Menge. Die bei 105° getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen und ergab folgende Werthe:

1. 0,5102 Grm. Substanz gaben 1,0336 Grm. AgCl = 0,2557 Grm. Chlor = 50,11% Chlor.

2. 0,3396 Grm. Substanz lieferten 30,0 Ccm. N bei 19° u. 748 Mm. B. = 0,03393 Grm. Stickstoff = 9,99% N.

3. 0,4328 Grm. Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,613 Grm. CO_2 = 0,1671 Grm. C = 38,63% C; und 0,0648 Grm. H_2O = 0,0072 Grm. H = 1,6% H.

Diese Zahlen erfordern die empirische Formel $C_9H_4Cl_4N_2$

	Berechnet:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_9	108	38,29 %	—	—	38,63
H_4	4	1,42 „	—	—	1,6
Cl_4	142	50,28 „	50,11	—	—
N_2	28	9,92 „	—	9,99	—
	282				

Das Tetrachlorderivat ist leicht löslich in wässrigem Weingeist, aus dem es in weissen Nadeln vom Schmelzp. 124° bis 125° ausfällt. Leicht aufgenommen wird es ferner von absolutem Aether. Benzol löst schon in der Kälte und hinterlässt nach dem Verdunsten weisse, zu Federn vereinigte Nadeln. Unlöslich ist die Tetrachlorverbindung in kaltem, wie in heissem Wasser.

Wie oben erwähnt, wurde dem rohen Tetrachlorderivat das unberührte Anhydroacetyl-o-amidobenzamid durch Digeriren mit warmer, wässriger Natronlauge entzogen. Aus dieser alkalischen Lösung wird das Anhydrid durch Versetzen mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction und darauf folgender Uebersättigung mit Ammoniak wiedergewonnen. Es scheidet sich in spitzen, wohlausgebildeten, zu Rosetten vereinigten Nadeln ab, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmelzp. 232°—233° zeigen.

Derivate des Tetrachlorproduktes.

Bei der Darstellung von Derivaten des Tetrachloranhydroacetyl-o-amidobenzamids hat sich gezeigt, dass ein Chloratom eine andere Rolle spielt, als die drei übrigen, und leicht gegen andere einwerthige Radicale ausgetauscht werden kann. Einige Abkömmlinge dieser Art sollen hier beschrieben werden.

a) Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Tetrachlorderivat.

Dampft man das vierfach gechlorte Produkt mit der berechneten Menge chemisch reinen Aetzkalis in absolut alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade vorsichtig zur Trockne, so hinterbleibt ein amorpher, braunschwarzer Rückstand. Derselbe wird mit lauem Wasser aufgenommen und von Ungelöstem abfiltrirt. Giesst man diese wässrige Lösung in verdünnte Schwefelsäure, so erfolgt die Abscheidung eines voluminösen, gelbbraunen Niederschlages, der aus Weingeist sich in gelblichen Prismen abscheidet, welche in reinem Zustande den Schmelzp. 206°—207° zeigen.

Nach dem Trocknen bei 105° wurde der Körper der Analyse unterworfen.

1. 0,2903 Grm. Substanz gaben bei 17° und 763 Mm. B. 27,4 Ccm. Stickstoff = 0,03192 Grm. N = 10,99 % N.

2. 0,2476 Grm. Substanz lieferten bei 16° und 743 Mm. B. 23,0 Ccm. N = 0,0264 Grm. N = 10,58 %.

3. 0,3962 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,5984 Grm. CO_2 = 0,1632 Grm. C = 41,19 % C; und 0,0822 Grm. H_2O = 0,0091 Grm. H = 2,3 %.

4. 0,428 Grm. gaben 0,6903 Grm. AgCl = 0,1707 Grm. Cl = 39,89 % Cl.

Diesen Werthen liegt die empirische Formel $C_9H_5Cl_3N_2O$ zu Grunde; es ist also ein Tetrachlorderivat, in welchem ein Atom Chlor durch das einwerthige Radical Hydroxyl ersetzt ist.

	Berechnet auf $C_9H_4Cl_3N_2OH$:		Gefunden:			
			1.	2.	3.	4.
C_9	108	40,98 %	—	—	41,19	—
H_5	5	1,89 „	—	—	2,3	—
Cl_3	106,5	40,41 „	—	—	—	39,89
N_2	28	10,62 „	10,99	10,58	—	—
O	16	6,07 „	—	—	—	—
	263,5	99,99 %				

Bei der Darstellung der Oxyverbindung blieb, wie oben erwähnt, nach dem Behandeln des Verdampfungsrückstandes mit lauem Wasser ein Theil ungelöst. Dieser Körper ist pulvrig, von grauem bis graubraunem Aussehen; er schmilzt schon auf dem Wasserbade. Wird derselbe in verdünnter alkoholischer Lösung mit Thierkohle erwärmt, so krystallisirt er aus der erkalteten Lösung in zarten, glänzendweissen Nadeln, die constant bei 75°—76° schmelzen, aus.

Ueber Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, wurde das Produkt zur Analyse verwandt.

1. 0,5285 Grm. Substanz gaben 0,7758 Grm. AgCl = 0,19185 Grm. Cl = 36,48 % Cl.

2. 0,4778 Grm. Substanz lieferten 0,7987 Grm. CO_2 = 0,2178 Grm. C = 45,58 % C; und 0,1413 Grm. H_2O = 0,0157 Grm. H = 3,28 % H.

3. 0,3501 Grm. Substanz gaben 0,5833 Grm. CO_2 = 0,159 Grm. C = 45,41 % C; und 0,1028 Grm. H_2O = 0,0114 Grm. H = 3,25 % H.

4. 0,362 Grm. Substanz gaben bei 758 Mm. Druck und 17° 31,5 Ccm. Stickstoff = 0,03646 Grm. N = 10,07 % N.

Diese Bestimmungen erfordern die empirische Formel $C_{11}H_9N_2Cl_3O$. Der Körper ist also der Aethyläther der Oxyverbindung:

	Berechnet für $C_9H_4Cl_3N_2 . C_2H_5O$:		Gefunden:			
			1.	2.	3.	4.
C_{11}	132	45,28 %	—	45,58	45,41	—
H_9	9	3,09 „	—	3,28	3,25	—
N_2	28	9,6 „	—	—	—	10,07
Cl_3	106,5	36,53 „	36,48	—	—	—
O	16	5,48 „	—	—	—	—
	291,5	99,99 %				

Bei weiterem Behandeln mit alkoholischem Aetzkali geht der Aether $C_9H_4Cl_3N_2 . C_2H_5O$ in die Oxyverbindung

$C_9H_4Cl_3N_2 . OH$

vom Schmelzp. 206°—207° über.

b) Einwirkung von alkoholischem Ammoniak.

Erhitzt man das Tetrachlorprodukt mit etwas mehr als der berechneten Menge (2 Mol.) alkoholischen, kalt gesättigten Ammoniaks im Rohr 2—3 Stunden auf 150°—160°, so erhält man das Reactionsprodukt, nach dem Befreien von gebildetem Salmiak durch Digeriren mit Wasser, als ein braunes Pulver.

Dasselbe wird durch Lösen in Weingeist und längeres Kochen mit Thierkohle gereinigt, und fällt auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung in kleinen, zu einem feinen Gewebe vereinigten Nädelchen, oft aber auch als weisses Krystallpulver aus. Bei langsamem Verdunsten des Alkohols über Schwefelsäure im Vacuum bilden sich wohlcharakterisirte spitze Nadeln. Der Schmelzpunkt des gereinigten Körpers liegt bei 183°—184°, nachdem bei 178° eine Bräunung eingetreten ist. Eine solche wurde ebenfalls bei längerem Erhitzen im Thermostaten auf 105° beobachtet.

Wie die Analyse ergiebt, ist der Körper ein Tetrachloranhydroacetyl-o-amidobenzamid, in welchem ein Atom Chlor durch das einwerthige Radical Amid (NH_2) ersetzt ist.

1. 0,3034 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4586 Grm. CO_2 = 0,125 Grm. C = 41,22 % C; und 0,0758 Grm. H_2O = 0,0084 Grm. H = 2,77 % H.

2. 0,2194 Grm. Substanz gaben 0,3331 Grm. CO_2 = 0,0908 Grm. C = 41,39 % C; und 0,048 Grm. H_2O = 0,0053 Grm. H = 2,41 % H.

3. 0,0958 Grm. lieferten bei 14° und 741 Mm. B. 13,7 Ccm. N = 0,01582 Grm. N = 16,38 % N.

	Berechnet für $C_9H_4N_2Cl_3 . NH_2$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_9	108	41,14 %	41,22	41,39	—
H_6	6	2,28 „	2,77	2,41	—
N_3	42	16,00 „	—	—	16,38
Cl_3	106,5	40,57 „	—	—	—
	262,5	99,99 %			

Eigenschaften und Salze des Amids.

Das Amid ist sehr leicht löslich in verdünntem Alkohol, schon in der Kälte; ebenso leicht in Benzol; unlöslich ist es dagegen in Aether und Ligroïn, sowie in Wasser. Von concentrirter Salzsäure wird das Amid in der Wärme aufgenommen. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Einengen kleine, gelbe Nadeln ab, die behufs Reinigung aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, und über Aetzkalk von mechanisch anhaftender Salzsäure befreit wurden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,0776 Grm. Substanz gaben 0,1476 Grm. AgCl = 0,0365 Grm. Cl = 47,16 % Cl. Das salzsaure Salz $C_9H_6N_3Cl_3 . HCl$ erfordert 47,49 % Cl.

Das Hydrochlorat zersetzt sich unter Schwarzfärbung bei ca. 200°.

c) Einwirkung von Methylamin.

Analog dem vorhergehenden Derivate wurde das Tetrachlorprodukt mit Methylamin (in 33procent. alkoholischer Lösung) 2 Stunden auf 110° erhitzt, nach dem Eindampfen mit Wasser digerirt zur Entfernung des gebildeten salzsauren Methylamins, und das Rohprodukt aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Aus dieser Lösung scheidet sich das Produkt in weissen, mikroskopischen Nadeln ab; das wasserfreie Produkt beginnt im Schmelzröhrchen bei 149° zu erweichen und ist bei 155° geschmolzen. Das Methylaminderivat krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser.

Wasserbestimmung:

0,3568 Grm. Substanz verloren im Trockenschranke bei 105° 0,0218 Grm. H_2O = 6,10%.

Berechnet für $C_{10}H_8N_3Cl_3 + H_2O$: 6,11% H_2O.

Stickstoffbestimmung der bei 105° getrockneten Substanz:

0,317 Grm. ergaben bei 13° und 739 Mm. Druck 42,1 Ccm. Stickstoff = 0,04836 Grm. N = 15,25% N.

$C_9H_4N_2Cl_3 . CH_3NH$ erfordert 15,18% N.

d) Einwirkung von Anilin.

Das Tetrachloranhydroacetyl-o-amidobenzamid wurde mit einem geringen Ueberschusse chemisch reinen Anilins in alkoholischer Lösung in der Luftkanone 2 Stunden lang auf 130° erhitzt. Beim Eindunsten des röthlich-violetten Rohrinhaltes hinterbleibt eine zähe, schwarze Schmiere, die durch kaltes Wasser allmählich krystallinisch erstarrt, wobei die Farbe in stahlblau übergeht. Zur völligen Entfernung des gebildeten salzsauren Anilins wurde mit heissem Wasser kurz aufgekocht. Nach dem Lösen des Produktes in wässrigem Alkohol wurde dasselbe $1^1/_2$ Tag am Steigerohr mit Thierkohle erwärmt. Aus der noch immer röthlich-violetten Flüssigkeit scheiden sich beim Stehen weisse, prachtvoll ausgebildete, derbe, rhombische Tafeln ab, die durch nochmaliges Umkrystallisiren leicht rein zu erhalten sind. Die Krystalle enthalten ein Molekül Krystallalkohol.

Alkoholbestimmung:

0,6842 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen im Thermostaten auf 80°—90° 0,0822 Grm. C_2H_5OH = 12,01 %.

Berechnet für $C_9H_4N_2Cl_3 . C_6H_5NH + C_2H_5OH$ = 11,93 %.

Der Schmelzpunkt des gereinigten Körpers liegt bei 151°—153°.

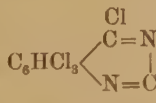
Stickstoffbestimmung:

0,1956 Grm. Substanz gaben bei 13° und 763 Mm. B. 21,2 Ccm. Stickstoff = 0,02515 Grm. N = 12,85 %.

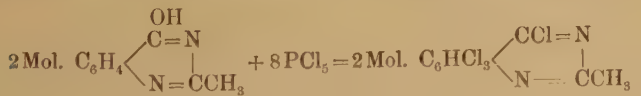
$C_{15}H_{10}N_3Cl_3$ erfordert 12,4 % N.

Ueber die Constitution des Tetrachloranhydroacetyl-o-amidobenzamids und seiner Derivate.

Sämmtliche oben beschriebenen Abkömmlinge des Tetrachlorderivates sind, wie uns die empirische Zusammensetzung zeigt, durch Substitution eines Atomes Chlor durch einwerthige Radicale entstanden. Es muss also in dem Tetrachloranhydroacetyl-o-amidobenzamid ein Atom Chlor, da es leichter austauschbar ist, eine andere Stellung einnehmen als die anderen drei. Da nun in einem gechlorten Benzolkerne, wie bekannt, die Chloratome so fest gebunden sind, dass sie nicht direct durch Amid, Hydroxyl etc. ersetzt werden können, so muss angenommen werden, dass in obigem Produkte ein Atom Chlor, und zwar das so leicht substituirbare, in der stickstoffhaltigen Seitenkette sich befindet. Man kann daher dem Tetrachlorderivate die Constitutionsformel:

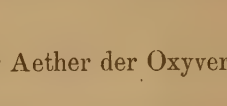
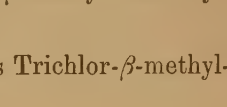
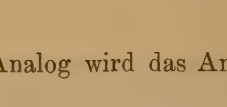


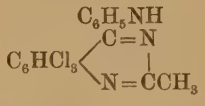
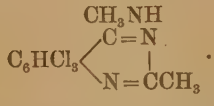
zulegen. Es ist also ein Tetrachloranhydroacetyl-o-amidobenzamid oder ein Trichlor-β-methyl-δ-chlorchinazolin. Die Entstehung dieses Körpers könnte nach folgender Gleichung verlaufen:



$$+ 8HCl + 2POCl_3 + 6PCl_3.$$

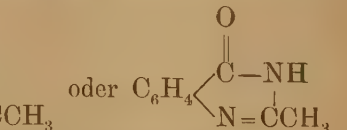
Dem entsprechend haben die oben beschriebenen Derivate des Tetrachloranhydroacetyl-o-amidobenzamids die untenstehenden Constitutionsformeln und folgende rationelle Bezeichnung:

Der Aether der Oxyverbindung  ist ein Trichlor-β-methyl-δ-äthoxychinazolin. Mit wässrigem Kali geht er in das Trichlor-β-methyl-δ-oxychinazolin  über. Analog wird das Amid  Trichlor-β-methyl-δ-amidochinazolin genannt; während dem Anilin- und Methylaminderivate folgende Formeln zugelegt werden müssen:

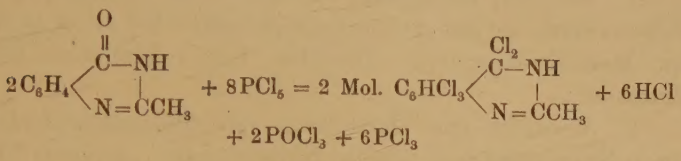
 und  .

Diese beiden Derivate werden rationell als Trichlor-β-methyl-δ-anilidochinazolin und Trichlor-β-methyl-δ-methylamidochinazolin bezeichnet.

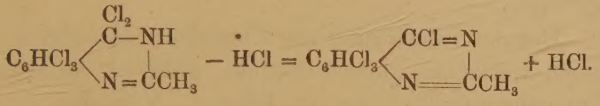
Um die Stellung der drei übrigen im Benzolkern befindlichen Chloratome zu eruiren, sollte versucht werden, von dem Trichlor-β-methyl-δ-oxychinazolin ausgehend allmählig zu einem einfachen dreimal gechlorten Benzolderivate zu gelangen. Leider verunglückte die Darstellung einer grösseren hierzu nöthigen Menge von Oxyverbindung, so dass diese Untersuchung bis jetzt wegen Mangels an Material ausfallen musste. Ich behalte mir jedoch ein späteres Studium dieser Verhältnisse vor.

Die noch offene Frage, ob das Anhydroacetyl-o-amidobenzamid eine Oxy- oder Pseudooxy-(Keto-)verbindung ist, ob ihm also die Formel oder  zukommt, ist auch durch diese Arbeit noch nicht beantwortet, da das Sauerstoffatom in der stickstoffhaltigen Seitenkette eventuell zuerst durch 2 Atome Chlor substituirt werden kann,

von denen sich sofort eines mit dem Imidwasserstoffatom, unter Eintritt doppelter Bindung, als Chlorwasserstoffsäure abspaltet. Folgende Gleichung soll diesen in zwei Phasen verlaufenden Process veranschaulichen.



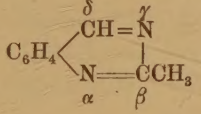
1. $$2C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH \\ \quad\quad\;\; | \\ N=CCH_3 \end{array}\right. + 8PCl_5 = 2\ \text{Mol.}\ C_6HCl_3\left\langle\begin{array}{l} \overset{\overset{\displaystyle Cl_2}{|}}{C}-NH \\ \quad\quad\;\; | \\ N=CCH_3 \end{array}\right. + 6HCl$$
$$+ 2POCl_3 + 6PCl_3$$



2. $$C_6HCl_3\left\langle\begin{array}{l} \overset{\overset{\displaystyle Cl_2}{|}}{C}-NH \\ \quad\quad\;\; | \\ N=CCH_3 \end{array}\right. - HCl = C_6HCl_3\left\langle\begin{array}{l} CCl=N \\ \quad\quad\;\; | \\ N=\!=CCH_3 \end{array}\right. + HCl.$$

Reduction des Trichlor-β-methyl-δ-chlorchinazolins.

Um zu der freien Base β-Methylchinazolin



$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} \overset{\overset{\displaystyle \delta}{|}}{CH}=\overset{\overset{\displaystyle \gamma}{|}}{N} \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ \underset{\underset{\displaystyle \alpha}{|}}{N}=\!=\underset{\underset{\displaystyle \beta}{|}}{C}CH_3 \end{array}\right.$$

zu gelangen, unterwarf ich das Tetrachlorderivat der Reduction. Für das geeigneteste Reductionsmittel galt nach früheren Versuchen Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung. Das Tetrachlorderivat unterlag dieser Einwirkung im Einschmelzrohr bei 200°—210°. Der Inhalt der Röhren wurde nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Jods mit Wasserdämpfen destillirt. Die Zersetzung des zurückbleibenden jodwasserstoffsauren Salzes erfolgte durch Ammoniak. Das Produkt zeigte in reinem Zustande den Schmelzp. 232°—233°, war also Anhydroacetyl-o-amidobenzamid (β-methyl-δ-oxychinazolin).

Der bei 75°—76° schmelzende Aethyläther der Oxyverbindung, genau wie das Tetrachlorderivat behandelt, lieferte ebenfalls das Anhydrid.

Es ist kaum zu bezweifeln, dass sich bei der Reduction das β-Methylchinazolin gebildet hat. Dasselbe scheint aber sehr wenig beständig zu sein und unter Aufnahme von Sauerstoff leicht in die Anhydroverbindung, das β-Methyl-δ-oxychinazolin, überzugehen.

Zusammenstellung der Resultate.

Am Schlusse dieser Arbeit sei es gestattet, die Resultate derselben kurz zusammenzufassen.

1. Bei der Einwirkung sowohl kalter als auch heisser Salpetersäure auf das Anhydroacetyl-o-amidobenzamid entsteht ein Mononitroanhydrid. Dasselbe hat vollkommen Säurecharakter.

2. Versuche zur Darstellung von Mononitroanhydriden aus p-Nitrosalicylsäure und m-Nitroisatosäure verliefen resultatlos.

3. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht sofort ein vierfachgechlortes Produkt, während ein Monochlorderivat nicht erhalten werden konnte. Von den 4 Atomen Chlor sind drei fest gebunden im Benzolkern. Das vierte, leicht bewegliche, welches durch Amid, Hydroxyl u. s. w. leicht ersetzt werden kann, steht in der stickstoffhaltigen Seitenkette.

4. Durch Reduction des Tetrachloranhydroacetyl-o-amidobenzamids konnte ein β-Methylchinazolin nicht erhalten werden, sondern es entstand stets das β-Methyl-δ-oxychinazolin. Der Grund mag wohl in der Unbeständigkeit des β-Methylchinazolins liegen.

5. Die Frage nach der Constitution des Anhydroacetyl-o-amidobenzamids, ob dasselbe eine Oxy- oder Pseudooxy-(Keto-)Verbindung ist, konnte auch durch diese Arbeit noch nicht beantwortet werden.

Sämmtliche erhaltenen Produkte waren wohlcharakterisirte, gut krystallisirende Verbindungen, welche leicht rein zu erhalten waren.

Meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. Dr. A. Weddige spreche ich auch an dieser Stelle für seine freundlichen Rathschläge, die er mir bei Ausführung dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen herzlichen Dank aus.